

Vidrios y materiales vitrocerámicos artificiales de interés gemológico

J. GARCIA GUINEA

* Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC)
e Instituto Gemológico Español.
Dr. Geólogo y Gemólogo.

por
y

J. M.^a RINCON LOPEZ

** Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC).
Dr. C. Químicas.

Resumen

Un total de 22 materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de vidrios de sistemas de composición conteniendo Li_2O con diversas adiciones de MnO_2 , Cr_2O_3 o incluso CdO han sido analizados desde el punto de vista de sus aplicaciones gemológicas. Para ello, después de ser convenientemente tallados y pulidos han sido sometidos a determinaciones de propiedades ópticas: índice de refracción, reflectividad, color, etc. y propiedades mecánicas tales como: dureza y resistencia al desgaste.

Abstract

The Glass-ceramics obtained from controlled nucleation and crystallization of glasses could be used as gems. Therefore, 22 glass-ceramics obtained from lithia-glasses with MnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 or CdO additions have been considered from the gemologic point of view. Hence, after cutting and polishing their optical properties: refraction index, reflectivity, colour, ... and mechanical properties such as wear resistance and toughness have been determined.

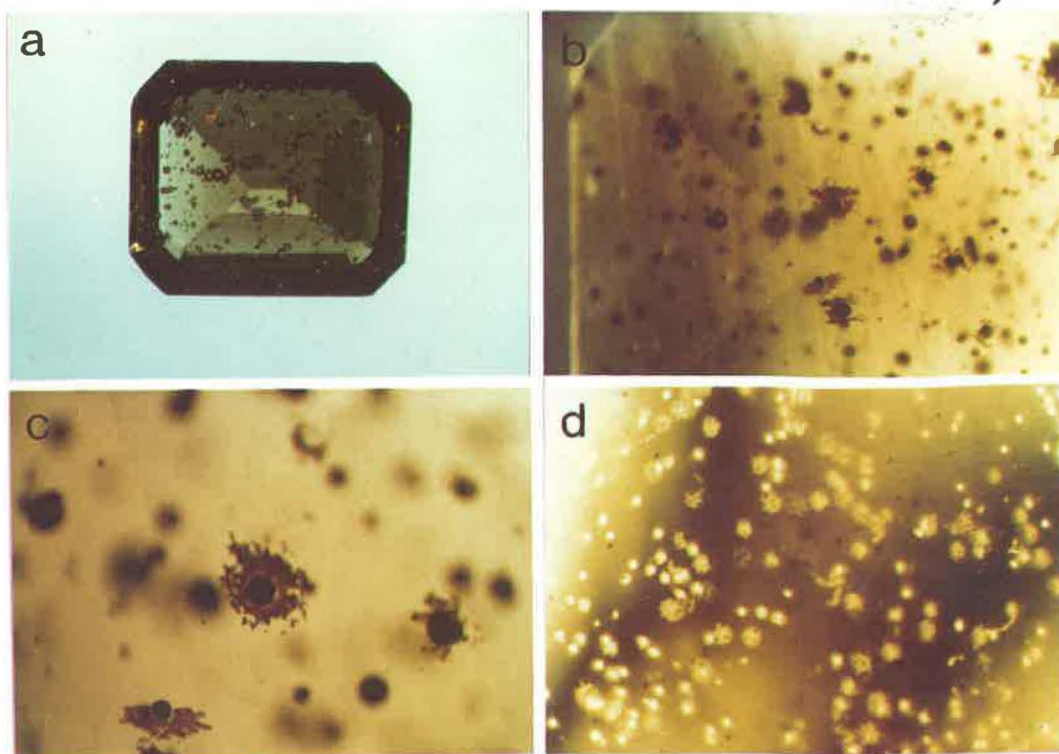
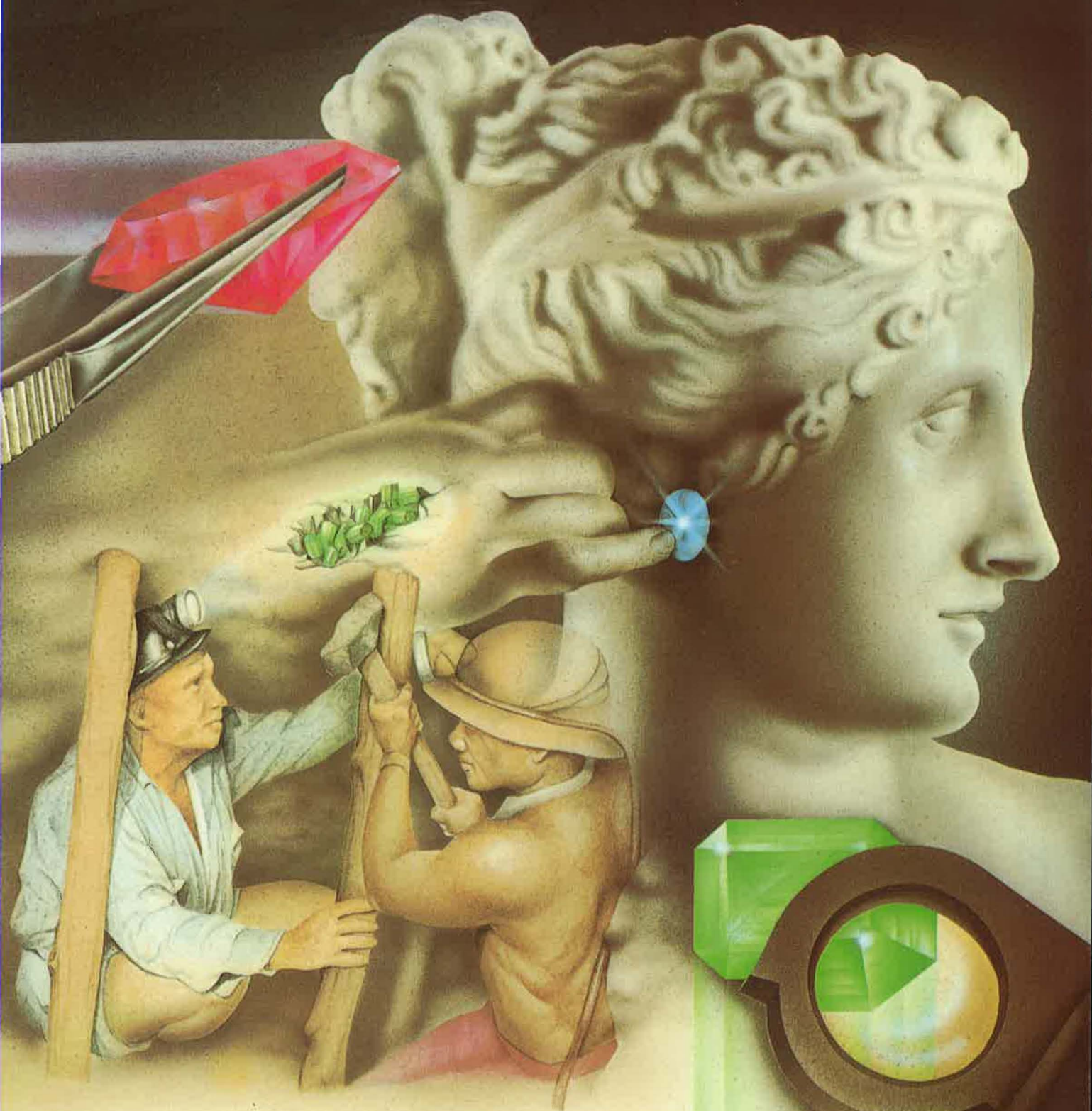


Figura 1. a) Aspecto del material vitrocerámico de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{CII/650/2}$ tallado en esmeralda b, c y d. Diversas áreas observadas por microscopía óptica de reflexión mostrando cristalizaciones nucleadas en burbujas (b y c) y ejemplares de burbujas (d).



GEMSTONE

Piedras Preciosas

Rubies, Zafiros y Esmeraldas

1. Introducción

Los materiales vitrocerámicos o vitro-cristalinos son materiales compuestos por minúsculos cristales de diámetro comprendido entre 0.1-10 mm aproximadamente, orientados al azar y embebidos en una matriz vítrea residual. Dichos materiales se obtienen por fusión y moldeado de un vidrio por los procedimientos habituales en la industria vidriera y sometiendo posteriormente el vidrio de partida u original a un tratamiento o ciclo térmico de desvitrificación controlada, que comprende dos etapas: nucleación y crecimiento cristalino (McMillan, 1982).

El aspecto y propiedades de los materiales vitrocerámicos depende fundamentalmente de la composición del vidrio original y del tratamiento térmico posterior de cristalización. La mayor parte de los materiales vitrocerámicos obtenidos, patentados o comercializados hasta la fecha contienen Li_2O , como ejemplo, los de los sistemas de composición: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, etc. Existe además la posibilidad de obtener otros vitrocerámicos en sistemas tales como: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. De hecho, muchos vitrocerámicos pueden obtenerse por fusión y recristalización controlada de muchos minerales y rocas naturales, son los vitrocerámicos denominados de tipo "petrúrgico" o "rocas artificiales" (Garcia Verduch, 1980).

Las propiedades especiales de estos materiales intermedios entre el Vidrio y la Cerámica tradicional, los hace útiles en múltiples aplicaciones arquitectónicas, domésticas o tecnológicas Grossman (1982) pero hasta la fecha no existe ningún trabajo que considere el posible uso de estos materiales como gemas. Por tanto, se pretende en este trabajo estu-

diar una serie de materiales vitrocerámicos seleccionados de anteriores investigaciones Aleixandre et al (1971) Aleixandre et al (1975) y determinar en ellos las principales propiedades ópticas y físicas que permitan valorarlos como materiales gemológicos. Este tipo de investigación puede ser de gran interés en Gemología ya que pueden ampliarse las posibilidades de síntesis de gemas por vía vitrocerámica, posibilidades que parecen no haber sido exploradas hasta la fecha.

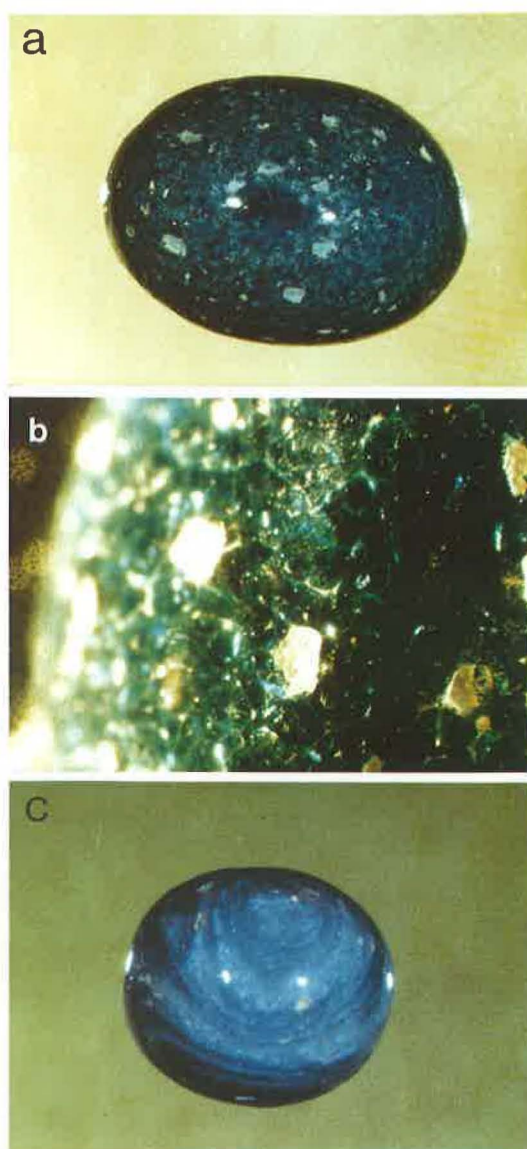


Figura 2. Aspecto general de los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nucleados con V_2O_5 y tallados en cabujón: a) material CIV/500/480 obtenido a 500°C y 480 min. de tratamiento térmico. b) mismo material observado por microscopía óptica de reflexión mostrando grandes áreas cristalizadas (azul oscuro) con áreas de fase vítrea residual (áreas blancas). c) material CIV/650/2 obtenido a 650°C y 2 h. de tratamiento térmico.

2. Materiales

Se han seleccionado un total de 22 vidrios y vitrocerámicos obtenidos y estudiados en anteriores trabajos de Alexandre et al (1971, 1975) y Rincón (1984), así como dos vidrios más de otros autores como elemento de comparación Fernández Navarro (1985). Los sistemas de composición fundamentales de los vidrios originales que dan lugar a estos materiales son los siguientes:

Serie C) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con agentes nucleantes de la cristalización.

Serie A y AB) $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}_2-\text{SiO}_2$ con nucleantes de cristalización.

Serie 4 y 12) $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ con TiO_2 como nucleante.

Serie Ma) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Serie N) $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Las tablas siguientes recogen las composiciones químicas de los vidrios de partida y por tanto de los materiales vitrocerámicos, ya que en el proceso de nucleación y cristalización la composición química global no varía, cambiando únicamente el estado cristalino. Así, la Tabla I recoge los contenidos en óxidos de los materiales de la Serie C.

Los elementos minoritarios V_2O_5 y MnO son añadidos en la compo-

a



b



c

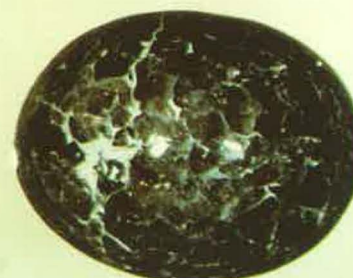


Figura 3. Aspecto de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ nucleados con MnO_2 : a) vidrio original tallado en esmeralda, b) mismo material tratado a cabujón ovalado y, c) material vitrocerámico que se obtiene a $650.^\circ\text{C}$ durante 2 h. a partir del mismo vidrio (C1Mn/60/2) y tallado en cabujón ovalado.

TABLA I

Composición de los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

COMPOSICION	mol %					peso %				
	Li_2O	SiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2	Li_2O	SiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2
C I V	25,74	73,26	0,99			13,61	82,99	3,40		
C I Mn	25,74	73,26			0,99	13,85	84,49			1,66
C I Cr	25,97	73,93		0,099		14,04	85,67		0,29	
C II	28,59	71,41				16,00	79,84			
C II Cr	29,97	69,93		0,099		16,62	83,08		0,30	

TABLA II

Composición de los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

COMPOSICION	mol %					peso %				
	Li_2O	CdO	SiO_2	V_2O_5	K_2O	Li_2O	CdO	SiO_2	V_2O_5	K_2O
A-2	21,3	14,9	63,8			10	30	60		
AB-2	17,5	15,4	65,7	1,0	1,4	8	30	60	2,8 *	2
A-5	25,6	30,0	38,4			10	60	30		

* El % mol de nucleante se añade sobre el 100% de la mezcla sin nucleante por tanto el % peso de cada componente sobre el total es algo menor.

TABLA III

Composición de los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y vidrios y vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ y vidrio de cobre

COMPOSICION	% peso								
	Li_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	CuO	Fe_2O_3
4	2.28		8.06	30.72		54.24	4.00		
12	2.73		7.39	28.16		49.72	12.00		
Ma 2	2.75			34.93	25.20	28.84	0.42		1.68
N 1*		2.43				63.30		1.92	
N 2**		1.60				68.24		4.07	
		9.97							

* El vidrio N1 contiene además aproximadamente: 26% de Na_2O , 5% de BaO y 1.9% de SnO_2

** El vidrio N2 contiene además aproximadamente: 18% de PbO .

sición inicial con objeto de que actúen como agentes nucleantes o catalizadores de la cristalización. El papel de estos elementos minoritarios que pueden ser metales de elementos de transición, óxidos de elementos de transición (como en este caso) o halógenos ha sido ampliamente discutido por muchos autores (McMillan, 1982 y Fernández Nuriño, 1985). El caso concreto de la adición de V_2O_5 , MnO o Cr_2O_3 ha sido ampliamente discutido en otro trabajo de Rincón. Por otra parte, estos aditivos añadidos en cantidades minoritarias (del orden de 0,1 a 0,3%) sustituyendo isomórficamente fundamentalmente al Al^{3+} actúan como cromóforos. Así, se sabe Webster, (1975) que producen intensas coloraciones rojas o verdes en muchas gemas monocristalinas, tales como el crisoberilo, rubí, esmeralda, prasiolita, etc.

La Tabla II recoge las composiciones de los materiales vitrocerámicos de las Series 4, 12, Ma y N.

Los vidrios originales o de partida han sido sometidos a tratamientos térmicos en una sola etapa de nucleación y cristalización en este caso con objeto de simplificar el proceso y el estudio comparativo de la microestructura y composición mineralógica de los materiales resultantes. Este tipo de ciclo térmico en una etapa no suele ser el más adecuado para conseguir una distribución homogénea de cristales de pequeño tamaño y por tanto mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, desde el punto de vista gemológico el desarrollo de grandes cristalizaciones con ciclos térmicos sencillos sería más deseable.

Las temperaturas de tratamiento de los vidrios de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Tabla I) han estado

comprendidas entre 500 y 650 °C con tiempos de 2 a 8 horas. En el caso de los vidrios originales de $\text{Li}_2\text{-CdO-SiO}_2$ (Tabla II) se han usado tratamientos térmicos entre 500.º y 700.º C con tiempos de tratamiento entre 1 y 24 horas. Asimismo los vidrios de $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Tabla III) y de composiciones más complejas, como la Ma2, han sido transformados en materiales vitrocerámicos por tratamientos térmicos entre 500.º y 960.º C con enfriamiento brusco de los vidrios originales en el caso de los de las series 4 y 12 o con tratamiento de 600.º C durante 16 horas en el caso del vidrio Ma2. En lo sucesivo

de este artículo se denomina cada material por su sigla de la serie a la que corresponde (Tablas I a III) seguido por la temperatura y a continuación el tiempo del tratamiento térmico. En el caso de los vidrios de partida en los que se ha estudiado sus características gemológicas, se ha usado únicamente la denominación de la serie de las Tablas I, II y III.

El aspecto externo y la composición de las fases de cada uno de los materiales considerados en este estudio ha sido ya ampliamente investigada por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica en trabajos precedentes Alexandre et al

TABLA IV

Composición mineralógica de los materiales vitrocerámicos considerados

MUESTRA	ASPECTO	MINERALOGIA (DRX)
CIV/500/8	verde, opal	amorfo, inmiscibilidad líquida
CIV/650/2	verde, opaco, vetas	$\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
CI Mn	violeta, transparente	amorfo
CI Mn/550/1	violeta, opal	$\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
CI Mn/650/2	granate, opaco	$\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
CI Cr	verde opaco	$\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ y aventurina de Cr_2O_3
CI Cr/650/2	azul turquesa, opaco	$\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
CII/650/2	blanco, opaco	$\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
CII Cr/550/2	verde, transparente	amorfo
A2/550/2	blanco, opal, vetas	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
A2/650/4	blanco, opaco	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
AB2/500/24	verde, gris, opaco	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
AB2/650/2	azul intenso, opaco	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
AB2/700/2	gris, opaco	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
A5/600/2	marfil, opaco	CdO.SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O.SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$
4/500	amarillo, transparente	amorfo
4/700	amarillo, transparente	amorfo
4/800	gris, opaco	μ - cordierita y β espodumena
12	marrón, transparente	amorfo
12/500	marrón, transparente	amorfo
12/960	azul, añil, opaco	μ - cordierita y β espodumena
Ma2/600/16	marrón, transparente superficie reflectante metalizada	β espodumena s-sólida
N1	rojo rubí, transparente	amorfo
N2	azul, transparente	amorfo

(1971), Rincón (1984), pero puede esquematizarse en la Tabla IV.

Cada uno de estos materiales han sido tallados, pulidos y preparados para realizar los siguientes ensayos gemológicos.

El peso específico se ha medido utilizando una balanza hidrostática Penfiel. Se han efectuado comprobaciones de las medidas usando diferentes diluciones de bromoformo ajustadas con patrones sólidos.

Las medidas del índice de refracción han sido determinadas mediante refractómetros Topcon y Rayner con haz monocromático de luz de sodio.

El poder reflector o reflectancia de las muestras ha sido medido en un microscopio Leitz con un objetivo 20x0.40 utilizando un reflectómetro Leitz con patrón N61 de reflectividad 4.4 operando con una longitud de onda de 542Å.

La microdureza se ha medido en un microdurómetro Vickers Instruments con un objetivo O4943 de 160 mm tipo Micro Indenter realizando las indentaciones bajo una carga de 10 s. y calculando la longitud de la huella con un ocular reticulado Zeiss Kpl 12.5xW Pol. Se han expresado en este caso las medidas de microdureza indicando simplemente las dimensiones

TABLA V
Propiedades físicas de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

MATERIAL	Peso específico p	Índice de Refracción n_D	Reflectancia R	Microdureza 1 x 1
CII/650/2	2,33	1,510	4,5	
CIV/500/480	2,22		5,4	
CIV/650/2	2,27	1,535	6,6	
CI Mn	2,33	1,523	4,5	
CI Mn/550/1	2,43	1,529	4,4	20 x 29
CI Mn/650/2	2,40		3,5	
CI Cr/650/2	2,27	1,535	4,5	15 x 17
CII Cr/550/2	2,18	1,525	3,9	
CI Cr 1	2,41		4,2	

TABLA VI
Propiedades físicas de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$

MATERIALES	Peso específico p	Índice de Refracción n_D	Reflectancia R	Microdureza 1 x 1
A-2/550/2	3,16	1,598	5,9	13 x 13
A-2/650/4	3,56		12,2	
A-5/90/VC-14	3,79		9,6	
AB-2/500/24	3,24		8,0	
AB-2/650/2	3,00		7,3	
AB-2/700/2	3,25		9,3	

(1×1) de la grieta producida. Así pues, en este caso las medidas expresadas en las Tablas V, VI y VII tienen sólo un sentido relativo dentro de este trabajo. La diferente respuesta a estímulos luminosos (radiaciones de 3650Å y 2537Å) se ha obtenido con lámparas ultravioletas Allen.

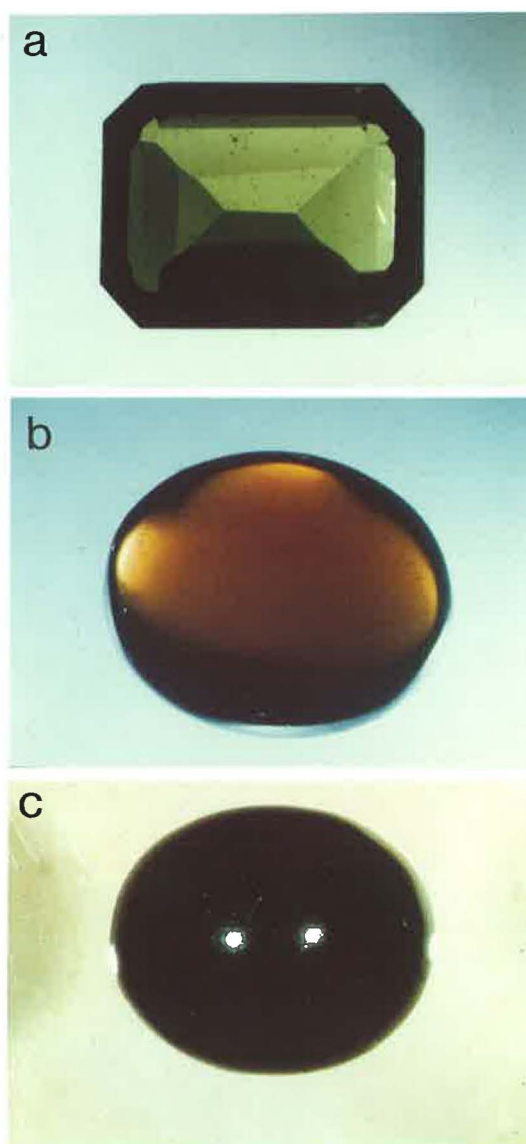


Figura 4. *Aspecto de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ nucleados con 0.1% Cr_2O_3 : a) material vitrocerámico tallado en esmeralda y obtenido por tratamiento térmico a 550.°C durante 2 horas (ClCr/550/2). b) material obtenido a 650.°C durante 2 horas (ClCr/650/2) y tallado en cabujón ovalado y c) vitrocerámico obtenido con 1% peso de Cr_2O_3 y tallado en cabujón.*

3. Métodos

Los métodos utilizados para caracterizar como gemas los vidrios y materiales vitrocerámicos aquí considerados han sido los habituales, a saber: Primero, ensayos de talla para ver cómo responden estos materiales a su mecanizado y pulido y segundo, ensayos físicos de dos tipos: ópticos y de propiedades tecnológicas.

Las muestras han sido recortadas en preformas con cortadora de disco de diamante, Diamant Boart 20106, que luego han sido talladas en formas de cabujón ovalado, en navicilla o esmeralda en escalera según los casos. Las muestras en cabujón se han tallado en máquinas Highland-Park con muelas de carburo de silicio y las facetadas en mesas artesanales tipo francesa sobre discos horizontales de acero adimantado y máquinas Emahashi también en muelas horizontales con diamante. Los pulidos finales se han llevado a cabo en las mismas máquinas con discos de fieltro utilizando óxido de cerio.

Una vez preparados los vidrios y materiales vitrocerámicos como gemas se ha llevado su fotografía a pocos aumentos (objetivo: X20) en un microscopio binocular Leitz y en observación por microscopía óptica de reflexión en un microscopio Leitz, estudiándose el comportamiento de los planos de vibración de la luz con un polariscopio Rayner y Krauss luminosa. Todas estas gemas artificiales presentan elevados niveles de isotropía óptica. Asimismo, se han determinado las siguientes propiedades físicas: peso específico, índice de refracción, reflectancia, fluorescencia a diversos estímulos luminosos y microdureza.

4. Resultados y Discusión

Los materiales vitrocerámicos aquí investigados como posibles gemas artificiales se han clasificado básicamente en tres grupos según sus principales componentes y con objeto de facilitar la exposición de resultados y discusión de las medidas realizadas, a saber:

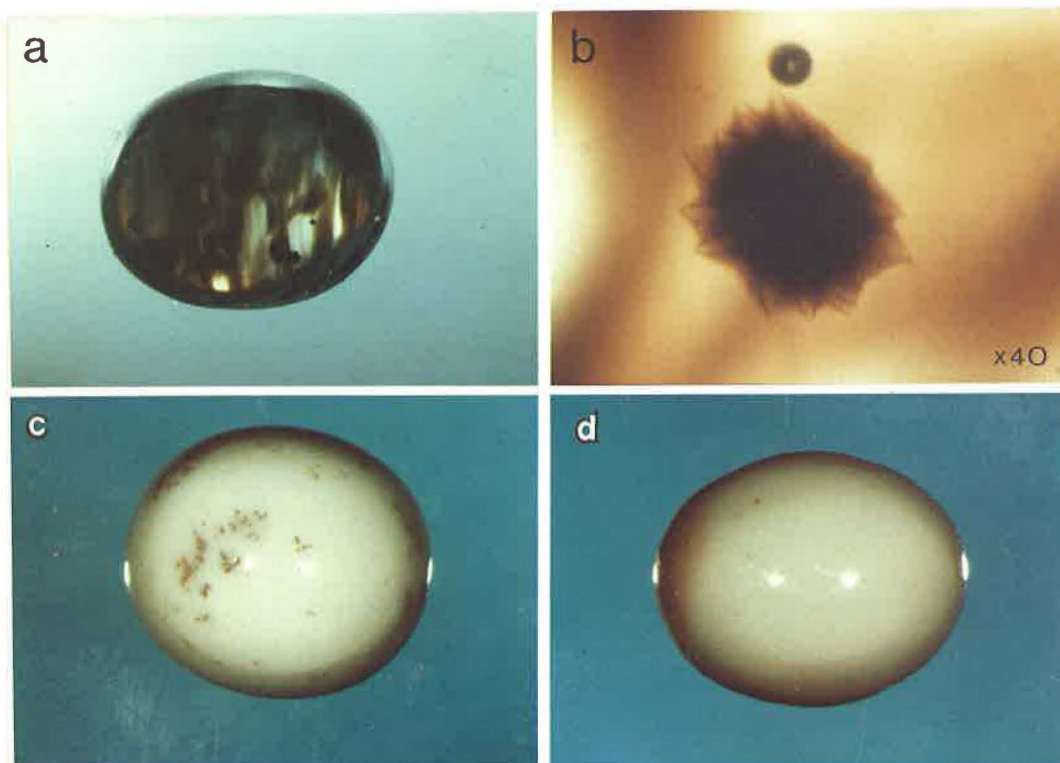


Figura 5. **Materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$, tallados en cabujón ovalado y obtenidos por diversos tratamientos térmicos:** a) a $55.^\circ\text{C}$ durante 2 horas (A-2/550/2), b) microfotografía óptica mostrando cristalizaciones en rosetones de silicatos de cambio en el material anterior. c) a $650.^\circ\text{C}$ durante 4 horas (A-2/650/4), d) material vitrocerámico obtenido con un ciclo de tratamiento térmico de nucleación y cristalización en dos etapas (A-5/90/VC-14).

- Materiales vitrocerámicos del sistema: $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$
- Materiales vitrocerámicos del sistema: $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$.
- Materiales vitrocerámicos de los sistemas: $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

4. 1. *Materiales vitrocerámicos del sistema de composición $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$*

Las figuras 1 a 4 muestran el aspecto de las gemas artificiales obtenidas a partir de vidrios y materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sin aditivos (Figs. 1 a-d) y con aditivos de V_2O_5 (Figs. 2a y b), MnO_2 (Fig. 3) y C_2O_3 (Fig. 4) añadidos como agente (1984). Se puede ver en la figura 1 que el material sin agente nucleante de la cristalización es transparente incluso habiendo sido sometido a un tratamiento térmico de $650.^\circ\text{C}$ durante 2 horas, presentando

una gran cantidad de burbujas. Observando su superficie a mayores aumentos en un microscopio óptico de reflexión se ven cristalizaciones radiales de silicatos de litio Rincón (1984) iniciándose en las interfases burbuja-aire.

Cuando se añade V_2O_5 como agente nucleante de la cristalización se obtienen materiales opacos que han sido tallados en cabujón de color azul e incluso con bandas de colores verdes y blancos con tratamientos térmicos semejantes al anterior ($650.^\circ\text{C}$ durante 2 horas) (Fig. 2c) o incluso con tratamiento a menor temperatura ($500.^\circ\text{C}$ durante 8 horas) (Figs. 2a y b). Si se observa por microscopía de reflexión el material de la figura 2a se ve que aunque el material es opaco y fundamentalmente cristalino presenta grandes áreas de vidrio residual dando lugar a la combinación de colores y figuras de craqueado en su superficie.

Con la adición MnO_2 se producen efectos parecidos en intervalos de tratamien-

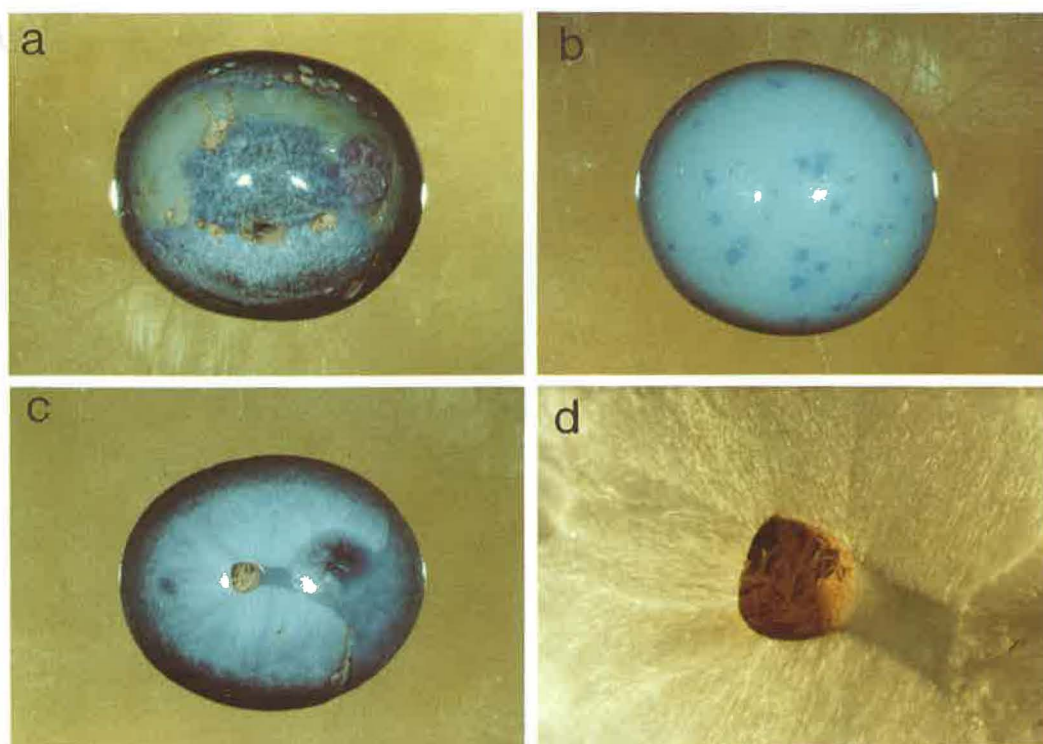


Figura 6. **Materiales vitrocerámicos tallados en cabujón ovalado obtenidos a partir de vidrios de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con V_2O_5 añadido como agente nucleante de la cristalización:** a) *tratamiento térmico a $500.^\circ\text{C}$ durante 24 horas*, b) *tratamiento de $650.^\circ\text{C}$ durante 2 horas*, c) *tratamiento de $700.^\circ\text{C}$ durante 2 horas y*, d) *geoda de cristales de disilicato de litio en la gema artificial anterior.*

to térmico semejantes a los de los vidrios anteriores como puede verse en las figuras a, c. El vidrio de partida se ha lapidado en talla esmeralda mientras que los vidrios tratados térmicamente se han tallado en cabujón. Cuando se añade Cr_2O_3 se produce un retardo en la cristalización para los mismos tratamientos térmicos (Figs. 4a, c), obteniéndose colores desde verde claro, verde esmeralda y verde oscuro.

La Tabla V recoge las principales propiedades gemológicas determinadas en los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Los valores de densidad están en el intervalo 2.18-2.43; el índice de refracción entre 1.510 y 1.535 (valores ligeramente inferiores a los del cuarzo), la Reflectancia tiene grandes variaciones, entre 3.5 que presenta el material vitrocerámico con MnO_2 y tratado a $650.^\circ\text{C}$ durante 2 horas y su valor máximo de 6.6.ºC del material homólogo pero con V_2O_5 añadido.

4. 2. Materiales vitrocerámicos del sistema de composición $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

Las figuras 5a, d y 6a, muestran el aspecto de las gemas artificiales obtenidas a partir de materiales y vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ tallados en cabujón. Las fotografías de las figuras 5a, c y d corresponden a varios vitrocerámicos de este sistema que se han formulado sin aditivos o agentes nucleantes de la cristalización. La figura 5a es un vidrio transparente incoloro con bandas que observado a mayores aumentos (Fig. 5 b) presenta cristalizaciones de silicatos de cadmio con formas estrelladas. El mismo material tratado térmicamente a $650.^\circ\text{C}$ durante 4 horas da lugar a una gema opaca de color blanco semejante a una porcelana (Fig. 5 c). Se puede llegar a obtener una gema opaca de color marfil si el vidrio original (A-5) (60% CdO) contiene mayor proporción de óxido de cadmio (Figs 5 d).

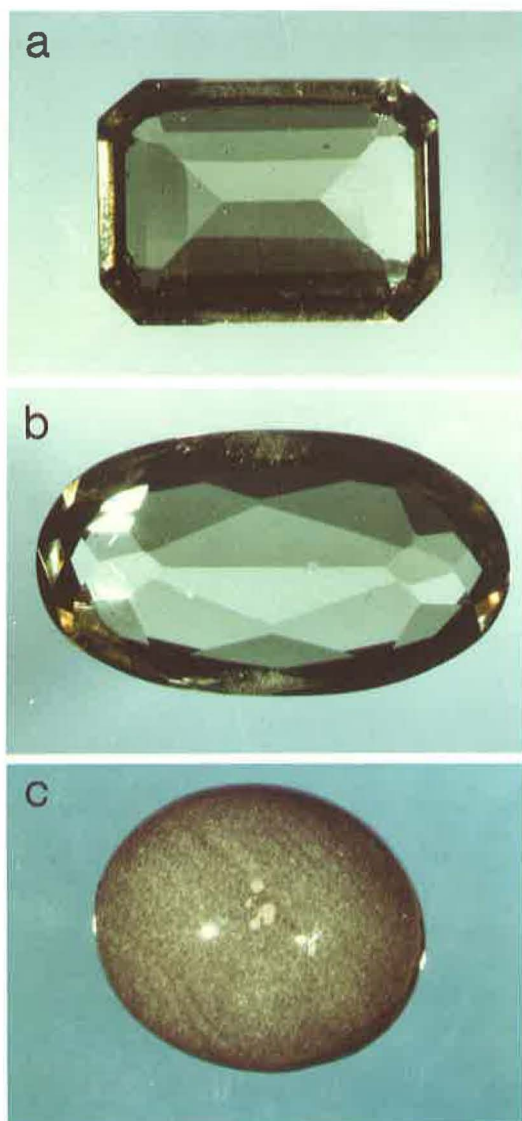


Figura 7. *Aspecto de los materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ con adición del 4% peso de TiO_2 : a) material obtenido a $500.^\circ\text{C}$ durante 2 horas y enfriamiento brusco tallado en esmeralda, b) material obtenido a $700.^\circ\text{C}$ durante 2 horas y con enfriamiento brusco tallado en navecilla y, c) material tallado en cabujón ovalado obtenido a $800.^\circ\text{C}$ y enfriamiento lento.*

previamente por difracción de rayos X en Aleixandre et al (1975).

La Tabla VI recoge las principales propiedades gemológicas medidas en este tipo de materiales. Los valores del peso específico están comprendidos entre 3.00 y 3.79 siendo notablemente más altos que en los materiales de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ debido a la incorporación de óxido de cadmio en su composición. Sólo se ha podido determinar el índice de refracción en la gema A-2/550/2 por ser la única transparente de esta serie. Este valor es también superior debido a la incorporación de CdO. Los valores de reflectancia son relativamente elevados en estos materiales (entre 5.9 y 12.2) obteniéndose el valor más alto en la gema de color marfil correspondiente a la figura 5 d.

4. 3. *Materiales vitrocerámicos de los sistemas de composición $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$*

Las figuras 7 a, c muestran el aspecto de las gemas sintéticas talladas en esmeralda, navecilla y cabujón ovalado obtenidas a partir de materiales vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ con 5% TiO_2 añadido como agente nucleante de la cristalización. Las figuras 8 a, c muestran las gemas artificiales obtenidas a partir de materiales de la misma composición pero con la adición de un 12% de TiO_2 . La desvitrificación o cristalización total de los vidrios de partida no se logra en este caso hasta elevadas temperaturas del orden de $800.^\circ\text{C}$. Las gemas de la figura 8 a y b son amarillas debido a su contenido en TiO_2 y la gema de la figura 7 c es opaca debido a la presencia masiva de cristalizaciones de β -espodumena ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) y μ -cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) tal y como ha quedado demostrado en García Verduch (1980). Las gemas obtenidas con el 12% de TiO_2 son marrón os-

Cuando a los vidrios originales de composición A-2 (30% CdO) se les añade V_2O_5 como agente nucleante de la cristalización se obtienen materiales gemológicos de color azul claro con diversos efectos superficiales producidos por las cristalizaciones generadas por tratamientos térmicos. Así, las figuras 6 a, c muestran la secuencia de gemas que pueden obtenerse con el mismo material de partida con tratamientos térmicos de $500.^\circ$, $650.^\circ$ y $700.^\circ\text{C}$. La gema obtenida a mayor temperatura muestra una geoda en el centro (Fig. 6 c) que a mayores aumentos presenta cristalizaciones aciculares de disilicato de litio que han sido caracterizados

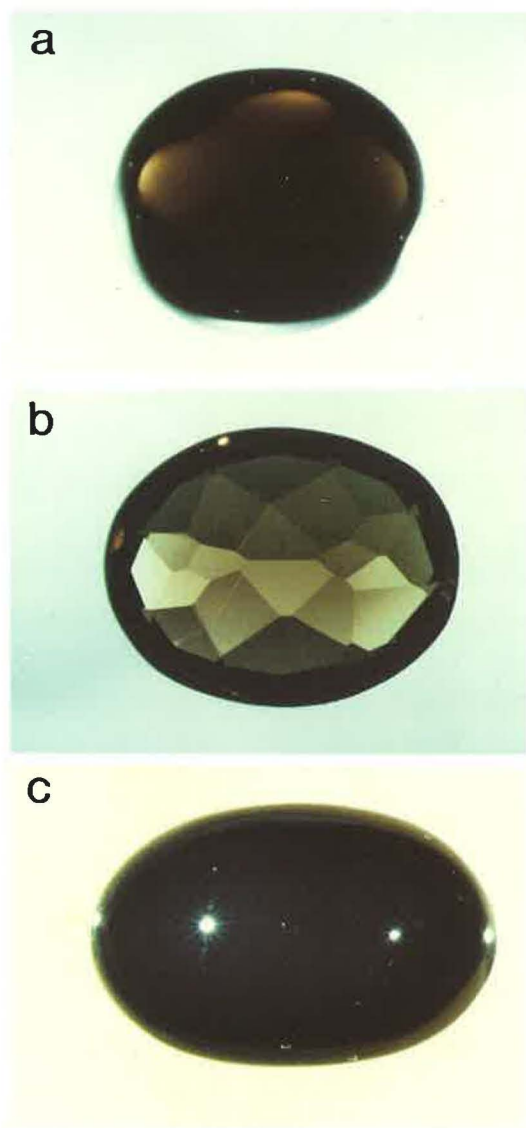


Figura 8. **Materiales vitrocerámicos de $02O_2$ con adición el 12% peso de TiO_2** : a) vidrio original tallado en cabujón ovalado, b) vidrio tallado en navicilla y tratado a $500.^{\circ}C$ durante 2 horas con un posterior enfriamiento brusco y c) mismo vidrio tratado térmicamente a $960.^{\circ}C$, enfriado bruscamente y tallado en cabujón ovalado.

curo o "ahumado" si son transparentes (Fig. 8 a y b) y de color negro si es opaca, como en el caso del material obtenido por tratamiento térmico a $960.^{\circ}C$ (Fig. 8 c).

La figura 9 presenta el aspecto del tallado en cabujón ovalado de un material vitrocerámico obtenido a partir de un vidrio de moscovita-ambigonita investiga-



Figura 9. **Aspecto general del material vitrocerámico Ma2/600/16 tallado en cabujón obtenido a partir de mezclas de moscovita-ambigonita y tratado térmicamente a $600.^{\circ}C$ durante 16 horas.**

do por Rincón en Callejas et al (1985). Este material contiene una superficie reflectante de aspecto metálico con un efecto aventurina muy homogéneo, pero el pulido ha removido dicha capa reflectante. Este efecto parece ser que es debido a la precipitación de finísimos cristales de hematites en solución sólida con cristales de espodumena y ha sido estudiada con detalle recientemente en Rincón and Callejas (1988). Las figuras 10 a y b muestran dos vidrios transparentes de cobre azul y rojo respectivamente incluidos en este trabajo como referencia de vidrios que podrían tener también aplicaciones gemológicas.

La Tabla VII recoge las propiedades gemológicas de los materiales vitrocerámicos del sistema de composición $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, del material vitrocerámico obtenido a partir de moscovita-ambigonita y de dos vidrios transparentes de cobre

obtenidos como materiales de referencia en los sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ y $\text{P}_2\text{O}_5-\text{BaO}-\text{CuO}$. El peso específico de los vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ es del orden de los de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con valores en el intervalo 2.44 - 2.71.

Se observa además, que aumenta ligeramente el peso específico al aumentar la cristalización del material lo que se suele corresponder con un aumento de la temperatura del tratamiento térmico García Verduch (1980). El índice de refracción varía entre 1.556 y 1.605, representando valores más altos las gemas que contienen más TiO_2 (12% peso). La reflectividad no sigue una variación regular con el tratamiento térmico o la composición, estando sus valores comprendidos entre 5.2 y 6.0.

Respecto al material vitrocerámico obtenido a partir de moscovita y ambligonita su peso específico es el más elevado de los materiales gemológicos aquí considerados, así como su reflectividad, incluso mejor que la de los materiales que contienen óxido de cadmio. Los valores tan altos de estas propiedades son debidos posiblemente a la razón antes apuntada de la formación de una solución sólida de hematites β -espodumena y al relativamente alto contenido en Fe_2O_3 de este material. A partir de los resultados de las Tablas V, VI y VII se han situado los vidrios aquí investigados como imitación de

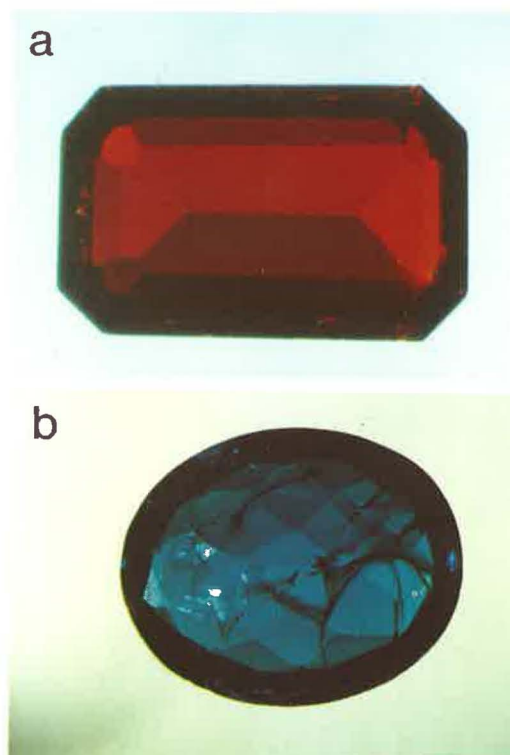


Figura 10. *Aspecto de vidrios de cobre tallado en esmeralda (a) rojo rubí y en navecilla (b) azul de cobre.*

TABLA VII

Propiedades físicas de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Li_2O y de vidrios conteniendo cobre

MATERIAL	Peso específico ρ	Índice de Refracción n_D	Reflectancia R	Microdureza 1 x 1
4/500/Q	2,44	1,556	5,5	
4/700/Q	2,48	1,559	5,3	
4/800/S	2,47		6,0	120 x 90
12 original	2,62		5,2	130 x 110
12/500/Q	2,65	1,600	5,8	
12/960/Q	2,71	1,605	5,4	130 x 160
Ma2/600/16	3,89		12,3	
Vidrio azul Cu	2,98	1,566	4,4	
Vidrio rubí Cu	2,90	1,548	4,7	

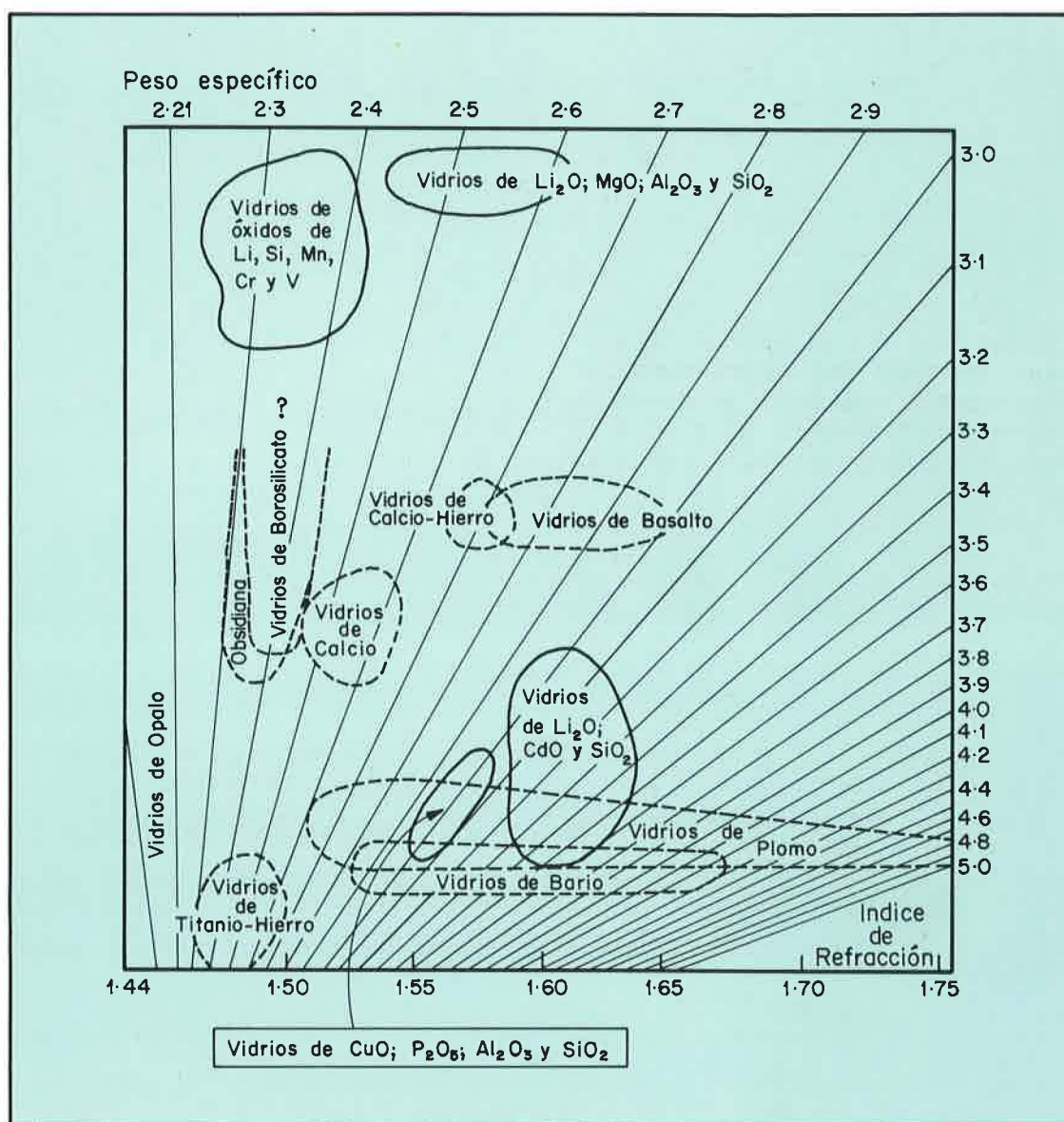


Figura 11. Diagrama de correlación de Bannister Webster entre el índice de refracción y el peso específico con la situación en el mismo de los vidrios y materiales vitrocerámicos aquí investigados como gemas artificiales.

gemas en la gráfica de Bannister Webster (1975) de la figura 11. En esta gráfica se representa el índice de refracción frente al peso específico que da lugar a áreas de correlación que permiten comparar las propiedades de los diversos tipos de vidrio entre sí. Así, los materiales vitrocerámicos de Li_2O - SiO_2 sin o con agentes nucleantes se sitúan como los de Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 en la zona más alta del diagrama muy alejados de vidrios naturales como

los de obsidiana o comerciales como los de borosilicato de calcio. Sin embargo, los vitrocerámicos de Li_2O , CdO y SiO_2 se sitúan en la zona próxima e incluso solapada con los vidrios de plomo o de bario, por lo que pueden cumplir funciones similares a los mismos.

Respecto a las medidas de microdureza éstas sólo se han podido llevar a cabo en algunas de las gemas aquí obtenidas debido a la dificultad de medir la longitud de

la huella en los materiales muy cristalizados. Se expresa de manera relativa indicando sus dimensiones (1×1) obtenidas en el ocular reticulado utilizado. En principio (Tablas V, VI y VII) puede decirse que entre los materiales aquí investigados la microdureza de las gemas de $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ es la más elevada, así como la de los materiales de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con adición de Cr_2O_3 y MnO_2 . La microdureza relativa de los materiales de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ es más baja. Dado que las medidas aquí realizadas son insuficientes, en una próxima publicación se expónrán las determinaciones de microdureza Vickers (VH) y factor crítico de intesidad de tensiones o tenacidad (K_{IC}) de estos materiales tal y como se han llevado a cabo en Rincón y Capel (1985) en vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sin aditivos.

4. 4. Efecto de la radiación U.V. sobre gemas artificiales de materiales vitrocerámicos

Por último, se ha investigado el efecto de radiaciones de longitudes de onda: $\lambda = 2536\text{\AA}$ y 3650\AA respectivamente sobre los vidrios originales y materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ y de los de cobre tomados como referencia, observándose una respuesta nula en casi todos los materiales aquí estudiados. No obstante, se indica en las siguientes tablas VII y IX la respuesta la radiación U.V. obtenida en cada una de estas gemas artificiales.

Es necesario indicar que estos materiales son sólo una muestra de las posibilidades que tienen los materiales vitrocerámicos de ser usados como imitación de gemas por su versatilidad de composición y de obtención de diversos aspectos por tratamientos térmicos de nucleación y cristalización. Es obvio que las propiedades gemológicas de los materiales aquí mostrados no son las mejores, pero podrían optimizarse con aditivos tales como ZrO_2 que mejora notablemente la microdureza, óxidos de tierras raras que mejoran el índice de refracción o cuidando al máximo los procesos de fusión y tratamiento térmico.

TABLA VIII

Efecto de las radiaciones U.V. sobre gemas artificiales de materiales vitrocerámicos de Li_2O_2 y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

MATERIAL	2536 Å	3650 Å
CIV/500/480	Azul claro	Inerte con puntos amarillos
CIV/650/2		Amarillo oscuro débil
CI Mn	Inerte a violeta débil	Marrón débil
CI Mn/550/1	Violeta débil	
CI Cr 1	Violeta oscuro débil	
4/500/Q	Amarillo débil	
4/700/Q	Amarillo fuerte	

TABLA IX

Efecto de las radiaciones U.V. sobre gemas artificiales de materiales vitrocerámicos de $\text{Li}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$

MATERIAL	2536 Å	3650 Å
A-2/550/2	Azul débil	
A-2/650/4	Rosa	Inerte y puntos azules
AB-2/500/24		Amarillo
AB-2/650/2		Amarillo
AB-2/700/2		Amarillo
A-5/90/VC-14	Violeta	
Vidrio azul de Cu	Azul verde	
Vidrio rojo de Cu	Naranja	Naranja

5. Conclusión

Se puede concluir a la vista de esta investigación que a partir de los vidrios y materiales vitrocerámicos de los sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, considerados como gemas artificiales se pueden obtener una gama muy amplia de gemas usando el proceso vitrocerámico como vía de síntesis de las mismas. Esta posibilidad no ha sido planteada previamente en la bibliografía sobre materiales vitrocerámicos, más bien centrada en las aplicaciones tecnológicas de los mismos. El peso específico de estos materiales aumenta en el orden de composición:

vidrios de cobre
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

En el caso de los materiales vitrocerámicos que contienen CdO hay un claro incremento del peso específico con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Los valores más elevados de índice de refracción se obtienen en los de $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-$

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ conteniendo un 12% de TiO_2 y en los que continen CdO. Asimismo, el poder reflector sigue el mismo orden de variación que el del peso específico, obteniéndose los valores más altos para los del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$. Un material vitrocerámico obtenido a partir de vidrios de moscovita-amblygonita da lugar al mayor valor de reflectancia obtenido en los materiales aquí investigados. Se abre, pues, una nueva posibilidad y un nuevo campo de investigación para los materiales vitrocerámicos no planteada hasta la fecha: su uso como imitaciones de gemas o gemas artificiales.

6. Agradecimientos

Se agradece a D. Pio Callejas Gómez su colaboración en la preparación de los materiales vitrocerámicos, a la Dra. Lunar Hernández por las pruebas de microdureza Vickers a los Drs Maroto y Guijarro por su ayuda en mediciones de reflectividad y a D.J.L. Casaseca por los trabajos de mecanografía.

BIBLIOGRAFIA

- ALEIXANDRE, V., GONZALEZ, J.M. y RINCON, J.M. (1971). «Cristalización en algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, observada fundamentalmente por microscopia electrónica». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 10.341-365.
- ALEIXANDRE, V., GONZALEZ, J. M. y RINCON J. M. (1975). «Estudio de la cristalización en algunos vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ », Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 14. 233-243.
- CALLEJAS, P., BARBA, M. F. and RINCON, J. M. (1985). «The effect of TiO_2 , ZrO_2 and MgO addition on the crystallization of glasses obtained from muscovite and amblygonite». J. Mat. Sci. Letters 4, 1171-1173.
- FERNANDEZ NAVARRO, J. M. (1985). «El Vidrio. Constitución. Fabricación y Propiedades». Ed. C.S.I.C. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid.
- GARCIA VERDUCH, A. (1980). «Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas». Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio. Edita Univ. de Oviedo.
- GROSSMAN, D. G. (1982). «Glass-Ceramics application en nucleation and crystallization in Glasses». Serie Advances in Ceramics. Volumen 4. Edita. Am. Ser. Son., Columbus., Ohio. Págs. 249-260.
- MC-MILLAN, P. W (1982). «Glass-Ceramics». Ed. Academic Press. Londres.
- RINCON, J. M. (1984). «Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ con posible utilidad en la industria nuclear». Ed. Univ. Complutense de Madrid. Tesis 149/84.
- RINCON, J. M. (1984). «Efecto del V_2O_5 y MnO sobre la cinética de separación de fases liquido-liquido de un vidrio de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ determinada por MET», Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio. Ed. Univ. de Barcelona. págs. 133-153.
- RINCON, J. M. AND CALLEJAS, P. (1988). «Microanalysis of the surface in glass-ceramics obtained from muscovite-amblygonite». J. Mat. Sci. aceptado para publicación en 1988.
- RINCON, J. M. and CAPEL, F. (1985). «Microindentation Behaviour K_{IC} factor determination and microstructure analyses of some $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass-ceramic materials». Ceramics international 11. 97-102.
- WEBSTER, R., GENUS, F. G. A. (1975) «Gems». Ed. Nuxnes Butterworths. London.